

特 許 協 力 条 約

P C T

REC'D 17 JUN 2004

WIPO

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 EL03027PCT	今後の手続きについては、様式PCT/ IPEA/ 416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP03/13323	国際出願日 (日.月.年) 17. 10. 2003	優先日 (日.月.年) 21. 10. 2002
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ H01L21/316, 27/04, 21/8242, 27/108, 29/78		
出願人 (氏名又は名称) 東京エレクトロン株式会社		

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。 法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。	
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。	
3. この報告には次の附属物件も添付されている。	
a	<input checked="" type="checkbox"/> 附属書類は全部で 4 ページである。
	<input checked="" type="checkbox"/> 補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面の用紙 (PCT規則70.16及び実施細則第607号参照)
	<input type="checkbox"/> 第I欄4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
b	<input type="checkbox"/> 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。 配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。 (実施細則第802号参照)
4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。	
<input checked="" type="checkbox"/>	第I欄 国際予備審査報告の基礎
<input type="checkbox"/>	第II欄 優先権
<input type="checkbox"/>	第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
<input type="checkbox"/>	第IV欄 発明の単一性の欠如
<input checked="" type="checkbox"/>	第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
<input type="checkbox"/>	第VI欄 ある種の引用文献
<input type="checkbox"/>	第VII欄 国際出願の不備
<input type="checkbox"/>	第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 04. 02. 2004	国際予備審査報告を作成した日 26. 05. 2004		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 田中 永一	4R	9539
電話番号 03-3581-1101 内線 3469			

様式PCT/ IPEA/ 409 (表紙) (2004年1月)

第I欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

- ☐ この報告は、_____語による翻訳文を基礎とした。
それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。
- ☐ PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査
- ☐ PCT規則12.4にいう国際公開
- ☐ PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第 1,3-10	ページ、	出願時に提出されたもの	
第 2,11	ページ*、	14.05.2004	付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____	ページ*、		付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第 _____	項、	出願時に提出されたもの	
第 _____	項*、	PCT19条の規定に基づき補正されたもの	
第 1-10	項*、	14.05.2004	付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____	項*、		付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 図面

第 1-11D	ページ/図、	出願時に提出されたもの	
第 _____	ページ/図*、		付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____	ページ/図*、		付けで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☐ 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図
- ☐ 配列表(具体的に記載すること) _____
- ☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) _____

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図
- ☐ 配列表(具体的に記載すること) _____
- ☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) _____

* 4. に該当する場合、その用紙に“superseded”と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 5-10

有

請求の範囲 1-4

無

進歩性(I S)

請求の範囲

有

請求の範囲 1-10

無

産業上の利用可能性(I A)

請求の範囲

有

請求の範囲 1-10

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: WO 02/073679 A1 (日本電気株式会社) 2002.09.19
文献2: WO 01/75956 A1 (TOKYO ELECTRON LIMITED) 2001.10.11

請求の範囲1-4に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1から新規性を有さない。文献1には、パターニングした容量下部電極と層間絶縁膜上全面にPZTを形成するに際し、原料ガスとしてPb原料を0.2SCCM、Ti原料を0.25SCCM、酸化剤を3.0SCCMで成膜する第1の工程と、Pb原料を0.25SCCM、Zr原料を0.225SCCM、Ti原料を0.2SCCM、酸化剤を3.0SCCMで成膜する第2の工程とを備えた成膜方法及び原料ガス圧力を0.1Torr、1Torrで成膜する第1の工程と、原料ガス圧力を0.1Torrで成膜する第2の工程とを備えた成膜方法が開示されている。

請求の範囲5-10に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1及び文献2より進歩性を有しない。文献2には、金属酸化物による誘電体膜の形成に際し、ZrO₂を、Zr(t-OC₄H₉)₄又はZrCl₄の気相分子化合物を用いる方法並びにHfO₂を、Hf(t-OC₄H₉)₄及びHfCl₄の気相分子化合物を用いる方法が開示されている。

界集中が生じ、このような局所的なリーク電流パスにおいてトンネルリーク電流がさらに増大する等の問題が生じる。

例えばテトラターシャルプトキシハフニウムを原料として HfO_2 膜を形成する場合、基板温度が 550°C 、処理圧力が 0.3 Torr の場合に得られる膜の平均表面粗さ R_a は 0.45 nm 程度になってしまう。

これに対し、例えばゲート長が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のMISFETにおいては、ゲート絶縁膜の平均表面粗さ R_a は 0.2 nm 以下であるのが要求される。

発明の開示

そこで本発明は上記の問題点を解決した、新規で有用な成膜方法を提供することを概括的課題とする。

本発明のより具体的な課題は、MOCVD法による誘電体膜の成膜方法において、形成される誘電体膜の表面粗さを低減できる成膜方法を提供することにある。

本発明の他の課題は、

基板上にベース絶縁膜を形成する工程と前記ベース絶縁膜上に高誘電体膜を形成する工程とを含む絶縁膜の形成方法であって、

前記高誘電体膜を形成する工程は、

有機金属化合物原料を被処理基板が保持された処理容器中に供給し、前記処理容器内で前記有機金属化合物原料の滞留時間が第1の値をとるように設定された

第1の条件で前記高誘電体膜を堆積する第1の工程と、

前記処理容器内で前記有機金属化合物原料の滞留時間が前記第1の値より小さい第2の値をとるように設定された第2の条件で前記高誘電体膜をさらに堆積する第2の工程からなることを特徴とする絶縁膜の形成方法を提供することにある。

本発明によればMOCVD法による HfO_2 膜や ZrO_2 膜などの高誘電体膜の形成の際に、シャワーヘッドなどへの有機金属化合物原料の分解物あるいは部分分解物の堆積を抑制しつつ、同時に形成される膜の表面粗さを抑制することが可能になる。

図面の簡単な説明

膜あるいはSiON膜よりなるベース絶縁膜42が、例えば紫外光励起酸素ラジカルを使ったラジカル酸化処理を行うことにより、あるいは前記ラジカル酸化処理に引き続き、プラズマラジカル窒化処理を行うことにより形成され、図11Bの工程において前記ベース酸化膜42上にHfO₂やZrO₂などの金属酸化膜13が、テトラターシャルプトキシハフニウムあるいはテトラターシャルプトキシジルコニウムなどの有機金属原料を使った有機金属化学気相堆積(MOCVD)法により、450～600℃の基板温度で、先に図8で説明した2段階プロセスにより形成される。

次に図11Cの工程において前記金属酸化膜43上にポリシリコン膜44が堆積され、図示は省略するが、その表面にシリサイド膜を形成した後、さらに図11Dの工程においてこれをパターニングすることによりゲート電極44Aが形成される。さらに前記ゲート電極44Aをマスクにイオン注入を行うことにより、前記シリコン基板41中、前記ゲート電極44Aの両側に拡散領域41A、41Bが形成される。

本実施例によれば、金属酸化膜43よりなるゲート絶縁膜の表面粗さを0.2nm以内に抑制でき、ゲート絶縁膜を介したトンネルリーク電流を効果的に抑制することが可能になる。

同様にして、本発明によりDRAMのキャパシタ絶縁膜をHfO₂膜あるいはZrO₂膜により形成することができる。

以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明はかかる特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

産業上の利用可能性

本発明によればMOCVD法によるHfO₂膜やZrO₂膜などの高誘電体膜の形成の際に、シャワーヘッドなどへの有機金属化合物原料の分解物あるいは部分分解物の堆積を抑制しつつ、同時に形成される膜の表面粗さを抑制することが可能になる。

請求の範囲

1. (補正後) 基板上にベース絶縁膜を形成する工程と前記ベース絶縁膜上に高誘電体膜を形成する工程とを含む絶縁膜の形成方法であって、前記高誘電体膜を形成する工程は、

- 5 有機金属化合物原料を被処理基板が保持された処理容器中に供給し、前記処理容器内で前記有機金属化合物原料の滞留時間が第1の値をとるように設定された第1の条件で前記高誘電体膜を堆積する第1の工程と、

前記処理容器内で前記有機金属化合物原料の滞留時間が前記第1の値より小さい第2の値をとるように設定された第2の条件で前記高誘電体膜をさらに堆積する第2の工程からなることを特徴とする絶縁膜の形成方法。

10

2. (補正後) 前記第1の工程では前記処理容器内の処理圧が第1の処理圧に設定され、前記第2の工程では前記処理容器内の処理圧が前記第1の処理圧よりも低い第2の処理圧に設定されることを特徴とする請求項1記載の絶縁膜の形成方法。
- 15

3. (補正後) 前記第1の工程では前記処理容器中に供給されるキャリアガスまたは酸素ガスの流量が第1の流量に設定され、前記第2の工程では前記キャリアガスまたは酸素ガスの流量が前記第1の流量よりも大きい第2の流量に設定されることを特徴とする請求項1記載の絶縁膜の形成方法。
- 20

4. (補正後) 前記高誘電体膜は結晶膜であり、前記第1の工程は、前記被処理基板表面に前記高誘電体膜の結晶核を形成することを特徴とする請求項1記載の絶縁膜の形成方法。
- 25

5. (補正後) 前記有機金属化合物原料はHfあるいはZrの有機金属化合物原料であり、前記高誘電体膜はHfO₂膜あるいはZrO₂膜であることを特徴とする請求項1記載の絶縁膜の形成方法。

6. (補正後) 前記有機金属化合物原料はテトラターシャルブトキシハフニウムであり、前記第1の条件では前記滞留時間の値が0.25秒を超えるように、また前記第2の条件では前記滞留時間の値が0.25秒未満になるように設定されることを特徴とする請求項1記載の絶縁膜の形成方法。

5

7. (補正後) 前記第1の条件では、前記処理容器内の処理圧力を133Paを超える値に設定し、前記第2の条件では前記処理容器内の処理圧力を133Pa以下の値に設定することを特徴とする請求項6記載の絶縁膜の形成方法。

10 8. (補正後) 前記第1の条件では、前記処理容器内の処理圧力を200～400Paの範囲に設定し、前記第2の条件では前記処理容器内の処理圧力を約40Pa以下の値に設定することを特徴とする請求項6記載の絶縁膜の形成方法。

15 9. (補正後) 前記高誘電体膜を形成する工程は、前記第1の工程および第2の工程のいずれにおいても、450℃以上の温度において実行されることを特徴とする請求項6記載の絶縁膜の形成方法。

20 10. (補正後) 前記高誘電体膜を形成する工程は、前記第1の工程および第2の工程のいずれにおいても、約550℃の温度において実行されることを特徴とする請求項6記載の絶縁膜の形成方法。